

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-195336

(43)Date of publication of application : 14.07.2000

(51)Int.Cl.

H01B 3/44  
C08K 9/06  
C08L 23/00  
H01B 3/00

(21)Application number : 10-366871

(71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

(22)Date of filing : 24.12.1998

(72)Inventor : NISHIGUCHI MASAMI  
YAMADA HITOSHI  
HASHIMOTO MASARU  
IWATA KOJI

## (54) ELECTRIC WIRE COATING RESIN COMPOSITION AND INSULATED ELECTRIC WIRE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nonhalogen electric wire coating resin composition and an insulated electric wire superior in flame resistance, mechanical characteristics, and electrical insulation, with no elution of a heavy metal compound or a phosphide, and without generating a large amount of smoke and a corrosive gas.

SOLUTION: This composition for an insulation coated electric wire contains 100-250 pts.wt. metal hydrate, surface-treated with both a fatty acid, such as stearic acid, oleic acid, and/or the like, and a silane-coupling agent having an epoxy group and/or a vinyl group as a terminal group, to 100 pts.wt. polyolefin-based resin, while the conductor of this insulated electric wire is coated with a crosslinked material of this composition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The resin constituent for wire coverings characterized by coming to blend the metal hydrate 100 by which surface treatment was carried out by the fatty acid and the silane coupling agent - the 250 weight sections to the polyolefine system resin 100 weight section.

[Claim 2] The resin constituent for wire coverings according to claim 1 characterized by fatty acids being stearin acid and/or oleic acid.

[Claim 3] A silane coupling agent is a resin constituent for wire coverings according to claim 1 or 2 characterized by end groups being an epoxy group and/or a vinyl group.

[Claim 4] Insulated wire characterized by covering a conductor with the bridge formation object of the resin constituent for wire coverings according to claim 1, 2, or 3.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the resin constituent for wire coverings without elution of a heavy metal compound, and generating of a lot of smoke and corrosive gas, and the insulated wire covered with it about the resin constituent for covering the insulated wire used for the interior of the electrical and electric equipment, and external wiring, and the insulated wire covered with the constituent in the list at the time of abolition of reclamation, combustion, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Using the resin constituent which uses as a principal component the ethylene system copolymer which blended the halogen series flame retardant which contains a bromine atom and a chlorine atom in a polyvinyl chloride (PVC) compound or a molecule for the covering material of the insulated wire used for the interior of the electrical and electric equipment and external wiring is known well. However, when these are discarded without carrying out suitable processing, if the plasticizer and heavy-metal stabilizer which are blended with covering material are eluted and these are burned, corrosive gas and dioxin may occur from the halogenated compound contained in covering material, and it argues about this problem in recent years. For this reason, the technique which covers an electric wire with a non halogen fire retarding material without fear of generating, such as elution of a harmful heavy metal and halogen system gas, is beginning to be examined. Fire retardancy is made to discover because a non halogen fire retarding material blends with resin the flame retarder which does not contain a halogen, as this flame retarder, metal hydrates, such as a magnesium hydroxide and an aluminum hydroxide, are used, and polyethylene, ethylene and 1-butene copolymer, ethylene propylene rubber, the ethylene-vinylacetate copolymer, the ethylene ethyl-acrylate copolymer, the ethylene propylene diene ternary polymerization object, etc. are used as said resin, for example.

[0003] On the other hand to electronic wire harness and the other insulated wire for electrical and electric equipment which are used in electronic equipment the fire-resistant specification 1581 (an electric wire --) very severe from the field of safety, for example, UL the reference standard for a cable and a flexible cord (it Wires(es) Reference Standard for Electrical [ ] --) Cables and Flexible The vertical firing trial (Vertical Flame Test) and VW-1 specification which are specified to Cords etc., level fire retardancy specification, and JIS The 60-degree dip fire retardancy property specified to C3005 is searched for. The high mechanical characteristic of 100% of elongation after fracture and 10 or more MPas of fracture tensile strength is demanded of still such a resin constituent for a coat of an electric wire from UL, electric supply control specification, etc.

[0004] Although the resin constituent which used thermoplastics, such as polyolefine, as base resin, blended with this so much the metal hydrate which is the flame retarder of a non halogen system, and carried out flameproofing to it could give good fire retardancy, it had the problem that a mechanical characteristic fell remarkably. In order to solve this problem, improving the elongation after fracture and fracture tensile strength of the resin constituent for wire coverings is performed by performing various surface treatment to the front face of a magnesium hydroxide. For example, improving the elongation after fracture of the resin constituent for wire coverings is known by using the magnesium hydroxide processed with stearin acid as a surface treatment ingredient. Moreover, by adding a silane coupling agent to a non-processed magnesium hydroxide at the time of kneading,

the proposal which performs surface treatment and holds fracture tensile strength is also made (patent No. 2525982). It can ask for maintenance of the electric insulation which can be equal to a long-term activity as a need property of insulated wire, and it is required that the volume resistivity of the resin constituent for wire coverings after a heat aging test should be held highly for that purpose. However, the mechanical characteristic to satisfy was not acquired, or it became clear that the volume resistivity after a heat aging test fell remarkably, and the resin constituent of the non halogen which added the magnesium hydroxide to the large quantity as mentioned above was understood that it is difficult in a Prior art to reconcile the volume resistivity after fire retardancy, a mechanical characteristic, and a heat aging test.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention has advanced fire retardancy and the outstanding mechanical characteristic in view of the above-mentioned trouble, and neither elution of a heavy metal compound or phosphorus compounds nor generating of a lot of corrosive gas is at the time of abolition of reclamation, combustion, etc., and it aims at offering the resin constituent for wire coverings and insulated wire which can maintain high electric insulation over a long period of time.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to solve said technical problem, as a result of inquiring wholeheartedly, this invention persons trace that the class of finishing agent of the metal hydrate blended with base resin affects the volume resistivity value after a heat aging test, and come to complete this invention based on the knowledge.

[0007] Namely, this invention receives the (1) polyolefine system resin 100 weight section. The resin constituent for wire coverings characterized by coming to blend the metal hydrate 100 by which surface treatment was carried out by the fatty acid and the silane coupling agent - the 250 weight sections, (2) The resin constituent for wire coverings given in (1) characterized by fatty acids being stearin acid and/or oleic acid, (3) (1) to which, as for a silane coupling agent, an end group is characterized by being an epoxy group and/or a vinyl group, or the resin constituent for wire coverings given in (2), And (4), (1), (2), or (3) are provided with the insulated wire characterized by covering a conductor with the bridge formation object of the resin constituent of a publication.

[0008]

[Embodiment of the Invention] First, the resin constituent of this invention is explained. The resin constituent of this invention comes to blend the metal hydrate by which surface treatment was carried out to polyolefine system resin by the fatty acid and the silane coupling agent. As polyolefine system resin in the resin constituent of this invention, ethylene system copolymers, such as an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-ethyl acrylate copolymer, an ethylene-methyl acrylate copolymer, and an ethylene-acrylic-acid copolymer, can be mentioned. Moreover, polyethylene resin, such as super-low density polyethylene (VLDPE), straight chain-like low density polyethylene (LLDPE), low density polyethylene (LDPE), medium density polyethylene (MDPE), high density polyethylene (HDPE), super-low density polyethylene (VLDPE), and straight chain-like polyethylene that carried out the polymerization using the single site catalyst, can be mentioned. Moreover, polypropylene resin, such as an ethylene-propylene random copolymer (R-PP) and an ethylene-propylene block copolymer (B-PP), can be mentioned.

[0009] When fire retardancy is taken into consideration, an ethylene-vinylacetate copolymer is desirable also especially in this. Although it may be independent as these polyolefine system resin, two or more kinds may be mixed. Furthermore, the polyethylene and/or polypropylene which denaturalized with unsaturated carboxylic acid suitably can be used together. In this invention, a principal component means that the rate that polyolefine system resin occupies to the whole resinous principle is 80 % of the weight or more here.

[0010] The polyethylene which denaturalized with unsaturated carboxylic acid, and/or polypropylene are resin which denaturalized with unsaturated carboxylic acid or its derivative in polyethylene and/or polypropylene, as unsaturated carboxylic acid used for denaturation, a maleic acid, an itaconic acid, a fumaric acid, etc. are mentioned, and there are maleic-acid monoester, diester maleate, a maleic anhydride, itaconic-acid monoester, itaconic-acid diester, itaconic acid anhydride, fumaric-acid monoester, fumarate diester, an anhydrous fumaric acid, etc. as a derivative

of unsaturated carboxylic acid, for example. The denaturation of polyolefine can perform polyolefine, unsaturated carboxylic acid, etc. melting and by kneading to the bottom of existence of organic peroxide.

[0011] Although not limited especially as a fatty acid which an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, etc. are mentioned and is used for the surface treatment of a metal hydrate as a metal hydrate in the resin constituent of this invention, stearin acid, oleic acid, etc. are mentioned. As for the loadings of this fatty acid, 0.2 - 2% of the weight of a thing is preferably used suitably 0.2 - 5 % of the weight of fatty acids to 100 % of the weight of metal hydrates. As for the silane coupling agent in this invention, what has a vinyl group, a glycidyl group, and an amino group at the end, and has a vinyl group and a glycidyl group but is desirable. As a silane coupling agent, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, Glycidoxy propyltrimethoxysilane, glycidoxy propyltriethoxysilane, Glycidoxy propyl methyldimethoxysilane, methacryloxy propyl trimethoxysilane, Methacryloxypropyl triethoxysilane, methacryloxy propyl methyl dimethoxysilane, Mercapto propyltrimethoxysilane, mercapto propyl triethoxysilane, Aminopropyl triethoxysilane, aminopropyl trimethoxysilane, N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl TORIPURO pill methyl dimethoxysilane, N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl TORIPURO pill trimethoxysilane, etc. are mentioned. It is desirable that an end group uses the silane coupling agent of an epoxy group and/or a vinyl group in such a silane coupling agent fracture tensile strength and in respect of fire retardancy.

[0012] A metal hydrate may be processed by both stearin acid and the silane coupling agent at the time of manufacture, and may carry out surface treatment of both by adding and blending stearin acid and a silane coupling agent to an unsettled magnesium hydroxide. Moreover, a silane coupling agent may be added to the metal hydrate which carried out surface treatment with the fatty acid beforehand, and surface treatment may be performed. The direction at the time of adding a silane coupling agent to the metal hydrate which carried out surface treatment of the front face of a metal hydrate with the fatty acid substantially, and performing surface treatment is effective from a cost side or a production side. Kamiichi of the magnesium hydroxide by which surface treatment was carried out with stearin acid has already been carried out. What is marketed by the trade name (Consonance Chemistry) of Kuisma 5A (Consonance Chemistry), MAGUSHISU N-3 (Kami-shima Chemistry), or others can be used. Kamiichi of the magnesium hydroxide by which surface treatment was carried out by oleic acid has already been carried out, and it can use what is marketed by the trade name (Consonance Chemistry) of Kuisma 5B or others. moreover -- the processing rate of a fatty acid -- Consonance Chemistry and Kami-shima -- it can change at manufacture companies, such as Chemistry.

[0013] When adding and carrying out surface treatment of the silane coupling agent to the metal hydrate which carried out surface treatment of the front face of a metal hydrate with the fatty acid, surface treatment is performed by stirring with a blender and adding the silane coupling agent of cross-linking to the metal hydrate which carried out surface treatment of the front face of a metal hydrate with the fatty acid at the time of the approach and kneading which add a silane coupling agent to the metal hydrate which carried out surface treatment of the front face of a metal hydrate with the fatty acid selectively beforehand, and add what carried out stirring afterbaking processing at the time of kneading. To 100 % of the weight of metal hydrates, about 0.2 - 2 % of the weight is at best still more desirable, and the addition of a silane coupling agent is about 0.4 - 1.2 % of the weight.

[0014] In order to raise fire-resistant effectiveness to the constituent of this invention, it is desirable to blend stannic-acid zinc, hydroxy stannic-acid zinc, and boric-acid zinc further. As boric-acid zinc, an about 3-micron thing has especially preferably desirable mean particle diameter 5 microns or less. A commercial item can be used as boric-acid zinc, for example, ARUKANEKKUSU FRC-500 ( $2\text{ZnO}/3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ), FRC-600 (a trade name, selling agency Mizusawa chemistry), etc. can be mentioned. Moreover, as stannic-acid zinc, stannic-acid zinc ( $\text{ZnSnO}_3$ ) and the hydroxy stannic-acid zinc ( $\text{ZnSn}_6(\text{OH})$ ) which has a hydrate are desirable, and commercial items, such as trade name ARUKANEKKUSU ZS and ARUKANEKKUSU ZHS (selling agency Mizusawa chemistry), can be used. About 3 microns of mean particle diameter are [ hydroxy stannic-acid zinc and stannic-acid zinc ] especially preferably desirable 5 microns or less.

[0015] Moreover, a melamine SHIANU rate may be added as an approach of heightening fire-resistant effectiveness. As a melamine SHIANU rate compound which can be used by this invention, there are MCA-0, MCA-1 (all are a trade name and the Mitsubishi Chemical make), and a thing Kamiichi is carried out [ a thing ] by Chemie Linz GmbH, for example. Moreover, as the melamine SHIANU rate compound which carried out surface treatment with the fatty acid, and a melamine SHIANU rate compound which carried out silane surface treatment, there are MC610, MC640 (all are a trade name and the Nissan chemistry company make), etc.

[0016] Various kinds of additives currently generally used to the covering material of an electric wire and a cable, for example, an antioxidant, metal deactivator, a fire-resistant (\*\*) agent, a bulking agent, lubricant, etc. can be suitably blended with the resin constituent for wire coverings in this invention in the range which does not spoil the object of this invention.

[0017] As an anti-oxidant, 4, - dioctyl diphenylamine, and 4'N, N'-diphenyl-p-phenylene diamine, 2, 2, 4-trimethyl -Amine system antioxidants, such as a polymerization object of a 1 and 2-dihydroquinoline, Pentaerythrityl-tetrakis (3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate), Octadecyl-3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, Octadecyl-3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, 1, 3, 5-trimethyl -Phenolic antioxidants, such as 2, 4, and 6-tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene, A bis(2-methyl-4-(3-n-alkylthiopropionyloxy)-5-t-butylphenyl) sulfide, Sulfur system antioxidants, such as 2-mercapto BENZU imidazole and its zinc salt, and pentaerythritol-tetrakis (3-lauryl-thiopropionate), etc. are raised.

[0018] As metal deactivator, they are N, an N'-bis(3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyl) hydrazine, and 3-(N-SARICHI roil) amino. - 1, 2, 4-triazole, 2, 2'-oxamide screw - (ethyl 3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate), etc. are raised. Furthermore as a fire-resistant (\*\*) agent and a bulking agent, carbon, clay, a zinc oxide, tin oxide, titanium oxide, magnesium oxide, molybdenum oxide, an antimony trioxide, a silicone compound, a quartz, talc, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, way acid zinc, white carbon, etc. are raised. The ester system lubricant in which a hydrocarbon system, a fatty-acid system, a fatty-acid amide system, an ester system, an alcoholic system, a metal soap system, etc. are raised, and internal slippage and external slippage, such as "Wax E" and "Wax OP" (a trade name, product made from Hoechst), are simultaneously shown especially as lubricant is desirable.

[0019] Next, the insulated wire of this invention is explained. the enveloping layer which the insulated wire of this invention becomes from the resin constituent of said this invention -- a conductor (for example, single track or stranded wires, such as a product made from annealed copper conductor) -- it comes to have upwards and this enveloping layer consists of bridge formation objects of a resin constituent. Thermal resistance not only improves, but in the insulated wire of this invention, it can raise fire retardancy by making a resin constituent construct a bridge and forming an enveloping layer. As the approach of bridge formation, the electron ray cross-linking method and chemistry cross-linking method by the conventional method are employable. In the case of an electron ray cross-linking method, after carrying out extrusion molding of the resin constituent which constitutes covered wire and considering as an enveloping layer, a bridge is constructed by irradiating an electron ray. 1 - 30Mrad is suitable for the dosage of an electron ray, and in order to construct a bridge efficiently, it may blend polyfunctional compounds, such as allyl compound system compounds, such as methacrylate system compounds, such as trimethylolpropane triacrylate, and a triaryl SHIANU rate, a maleimide system compound, and a divinyl system compound, with the resin constituent which constitutes an enveloping layer as a bridge formation assistant. In the case of a chemistry cross-linking method, they are dicumyl peroxide, di-t-butyl peroxide, 2, the 5-dimethyl - 2, 5-G (tert-butyl peroxide) hexane, 2, the 5-dimethyl -2, and 5-di-tert-butyl peroxide hexyne to the resin constituent which constitutes an enveloping layer. - After blending organic peroxide, such as 3, 1, 3-bis(tert-butylperoxy isopropyl) benzene, and t-butyl cumyl peroxide, as a cross linking agent, carrying out extrusion molding and considering as an enveloping layer, a bridge is constructed by heat-treatment with a conventional method. Although especially the thickness of the pre-insulation layer by which the insulated wire of this invention is formed in the surroundings of a conductor is not limited, it is usually 0.15mm - 1mm.

[0020]

[Example] Hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example,

this invention is not limited to these. In addition, especially a figure shows the weight section, when unstated.

(Examples 1-10, examples 1-6 of a comparison) The dryblend of each component shown in tables 1-3 was first carried out at the room temperature, melting kneading was carried out using the Banbury mixer, and each resin constituent for pre-insulation layers was prepared. next, the extrusion coat equipment for electric-wire manufacture -- using -- a conductor (path: conductor 0.95mmphi tinning annealed copper stranded-wire configuration : 21/0.18mmphi) -- the resin constituent for pre-insulation which carried out melting kneading beforehand was covered with the extrusion process upwards, and the insulated wire corresponding to each example and the example of a comparison was manufactured. The outer diameter was set to 2.63mm. The bridge was constructed by performing electron beam irradiation by 10Mrad after a coat.

[0021] About each obtained insulated wire, tractive characteristics and fire retardancy were evaluated and the result was collectively shown in tables 1-3. A test method and assessment conditions are shown below.

- Tractive characteristics (tensile strength, elongation at the time of fracture)

The enveloping layer of each insulated wire was made into the tubular piece, and the tensile strength (tensile strength) (MPa) and elongation (%) were measured on condition that 25mm and speed-of-testing 500 mm/min. between the marked lines using the tension tester. Tensile strength and the demand characteristics of elongation are 10 or more MPas and 100% or more respectively.

- The horizontal firing trial (Vertical Flame Test) specified to UL1581 about fire-resistant each insulated wire was performed about five samples, and although passed, the ratio showed.

- About each insulated wire heated at the early stages of volume resistivity, and 158 degrees C for 168 hours, it is JIS. The insulation resistance specified to C3005 was measured, and volume resistivity was computed by the following conversion type. The value after seven-day heating aging of the demand characteristics of volume resistivity is more than  $1 \times 10^{13}$ -ohmcm at the first stage and 158 degrees C.

$\rho = (L/3.665) - (1/(\log_{10}(D/d))) - 107$  [0022] In addition, each component shown in tables 1-3 used the following.

(01) Ethylene-vinylacetate copolymer (EVA)

Vinyl acetate (VA) quantitative formula 33 % of the weight (02) ethylene-ethyl acrylate copolymer (EEA)

Ethyl acrylate (EA) quantitative formula 25 % of the weight (03) polyethylene EG8003 (a trade name, Dow Chemical Co. make) Consistency 0.86 (04) maleic-anhydride denaturation LLDPE Adtec L6100M (a trade name, Japanese polyolefine company make) (05) non-treated water magnesium oxide Kuisma 5 (a trade name, consonance chemistry company make)

(06) Stearin acid surface treatment magnesium hydroxide Kuisma 5A (a trade name, consonance chemistry company make)

(07) Stearin acid surface treatment magnesium hydroxide NO.1 0.5-% of the weight stearin acid processing article (08) stearin-acid surface treatment magnesium-hydroxide low processing article NO.2 1.8-% of the weight stearin acid processing article (09) stearin-acid surface treatment magnesium-hydroxide low processing article NO.3 0.3-% of the weight stearin acid processing article (10) stearin-acid surface treatment magnesium-hydroxide low processing article NO.4 2.5-%

of the weight stearin acid processing article (11) oleic-acid surface treatment magnesium-hydroxide low processing article NO.5 0.5-% of the weight oleic acid processing article Silane coupling agent which has a vinyl group at the (12) ends TSL8311 (a trade name, Toshiba Silicone make)

Vinyl ethoxy silane Silane coupling agent which has an epoxy group at the (13) ends TSL8350 (a trade name, Toshiba Silicone make)

(14) HINDATO phenol system antioxidant IRUGA NOx 1010 (a trade name, Ciba-Geigy make)

(15) Zinc salt of 2-mercapto benzimidazole NOKURAKKU MBZ (a trade name, Ouchi Shinko Chemical make)

(16) TMPTM (trimethylolpropanetrimethacrylate)

OGUMONTO T-200 (a trade name, new Nakamura chemistry company make)

(17) Hydroxylation which carried out surface treatment to the end by the silane coupling agent which has a vinyl group Magnesium Kuisma 5LH (a trade name, consonance chemistry company make)

[0023]

[A table 1]

実施例	1	2	3	4	5
EVA	95			95	100
EEA		95			
PE			95		
カルボン酸変性LLDPE	5	5	5	5	
無処理水酸化マグネシウム キスマ5					
水酸化マグネシウム キスマ5A					
水酸化マグネシウム NO.1 0.5%	150	150	150		
水酸化マグネシウム NO.2 1.8%				150	
水酸化マグネシウム NO.3 0.3%					150
水酸化マグネシウム NO.4 2.5%					
水酸化マグネシウム NO.5 0.5%オレイン酸					
末端にヒンキ基を有するシランカップリング剤	1.2	1.2	1.2		1.3
末端にエボキシ基を有するシランカップリング剤				0.9	
ヒンターフェノール系老化防止剤	1	1	1	1	1
2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩	4	4	4	4	4
TMP TM	1	1	1	1	1
ステアリン酸カルシウム	1	1	1	1	1
伸び (%)	190	180	170	200	170
抗張力 (MPa)	17	14	18	11	19
体積固有抵抗 ( $\Omega\text{cm}$ )	$9 \times 10^{13}$	$3 \times 10^{14}$	$2 \times 10^{15}$	$1 \times 10^{14}$	$9 \times 10^{13}$
158℃7日後の体積固有抵抗 ( $\Omega\text{cm}$ )	$6 \times 10^{13}$	$9 \times 10^{13}$	$9 \times 10^{13}$	$9 \times 10^{13}$	$5 \times 10^{13}$
水平難燃試験	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5

[0024]

[A table 2]



実施例	6	7	8	9	10
EVA	95	95	95	95	95
EEA					
PE					
カルボン酸変性LLDPE	5	5	5	5	5
無処理水酸化マグネシウム キスマ5					
水酸化マグネシウム キスマ5A					
水酸化マグネシウム NO.1 0.5%		240	120	150	
水酸化マグネシウム NO.2 1.8%					
水酸化マグネシウム NO.3 0.3%					
水酸化マグネシウム NO.4 2.5%					150
水酸化マグネシウム NO.5 0.5%リン酸	150				
末端にヒドロキシル基を有するシランカップリング剤	1.2	1.8	0.9	1.2	0.7
末端にエポキシ基を有するシランカップリング剤					
ヒンダードフェノール系老化防止剤	1	1	1	1	1
2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩	4	4	4	4	4
TMP TM	1	1	1	1	1
ステアリン酸カルシウム	1	1	1	1	1
伸び (%)	180	150	220	170	250
抗張力 (MPa)	16	12	16	16	11
体積固有抵抗 ( $\Omega\text{cm}$ )	$9 \times 10^{13}$	$1 \times 10^{14}$	$9 \times 10^{13}$	$1 \times 10^{14}$	$9 \times 10^{13}$
158℃7日後の体積固有抵抗 ( $\Omega\text{cm}$ )	$5 \times 10^{13}$	$5 \times 10^{13}$	$8 \times 10^{13}$	$9 \times 10^{13}$	$9 \times 10^{13}$
水平難燃試験	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5

[0025]

[A table 3]

比較例	1	2	3	4	5	6
EVA	95	95	95	95	95	95
EEA						
PE						
カルボン酸変性LLDPE	5	5	5	5	5	5
無処理水酸化マグネシウム キスマ5		150	150			
水酸化マグネシウム キスマ5A	150					100
水酸化マグネシウム キスマ5LH						50
水酸化マグネシウム NO.1 0.5%				90	270	
水酸化マグネシウム NO.2 1.8%						
水酸化マグネシウム NO.3 0.3%						
水酸化マグネシウム NO.4 2.5%						
水酸化マグネシウム NO.5 0.5%トリノ酸						
末端にヒンキ基を有するシランカップリング剤		1.5		0.7	1.9	
末端にエポキシ基を有するシランカップリング剤						
ヒンダードフェノール系老化防止剤	1	1	1	1	1	1
2-メチルプロピルジメチルシリルの亜鉛塩	4	4	4	4	4	4
TMP TM	1	1	1	1	1	1
ステアリン酸カルシウム	1	1	1	1	1	1
伸び (%)	330	190	190	230	60	260
抗張力 (MPa)	7	19	8	15	6	9
体積固有抵抗 ( $\Omega\text{cm}$ )	$9 \times 10^{13}$	$8 \times 10^{13}$	$8 \times 10^{13}$	$9 \times 10^{13}$	$1 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{14}$
158℃7日後の体積固有抵抗 ( $\Omega\text{cm}$ )	$7 \times 10^{13}$	$9 \times 10^{12}$	$8 \times 10^{12}$	$1 \times 10^{14}$	$5 \times 10^{12}$	$4 \times 10^{13}$
水平難燃試験	5/5	5/5	5/5	0/5	5/5	5/5

[0026] It turns out that the insulated wire (examples 1-10) using the resin constituent of this invention is what is excellent in both elongation the mechanical characteristic of tensile strength fire retardancy and the electrical property of the volume resistivity after heat aging a passage clear from the result of tables 1-3. When, using the magnesium hydroxide which does not carry out surface treatment with a fatty acid on the other hand and not using a silane coupling agent, both the volume resistivity after tensile strength also heat-aging is also low (example 3 of a comparison), and when a silane coupling agent is used, although tensile strength shows a high value, the volume resistivity after heat aging falls (example 2 of a comparison). Moreover, tensile strength will become low, if the magnesium hydroxide which carried out fatty-acid processing is used and a silane coupling agent is not used (example 1 of a comparison). Moreover, if there pass and are the loadings of a metal hydrate an ethylene system copolymer (example 4 of a comparison), no make it a level fire retardancy trial under in the 100 weight sections to the resinous principle 100 weight section used as a principal component and they exceed the 250 weight sections, elongation and tensile strength will become low (example 5 of a comparison). Moreover, tensile strength becomes low even if it blends

the magnesium hydroxide which carried out fatty-acid processing, and the magnesium hydroxide which carried out silane coupling processing (example 6 of a comparison).

[0027]

[Effect of the Invention] By using together a fatty acid and a silane coupling agent as surface treatment of a metal hydrate, even if the resin constituent for wire coverings of this invention carries out high restoration of the metal hydrate, it has advanced fire retardancy and an advanced mechanical characteristic, and it can maintain electric insulation over a long period of time, and is suitable as a constituent for enveloping layers of insulated wire. Moreover, the enveloping layer consists of non halogen fire retarding materials, and the insulated wire of this invention has neither elution of a heavy metal compound, nor generating of a lot of smoke and corrosive gas at the time of abolition of reclamation, combustion, etc., and processing, and is useful as wiring material for electrical and electric equipment.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-195336

(P2000-195336A)

(43) 公開日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 B 3/44		H 0 1 B 3/44	F 4 J 0 0 2
C 0 8 K 9/06		C 0 8 K 9/06	5 G 3 0 3
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	5 G 3 0 5
H 0 1 B 3/00		H 0 1 B 3/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-366871

(22) 出願日 平成10年12月24日 (1998. 12. 24)

(71) 出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 西口 雅己

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(72) 発明者 山田 仁

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(72) 発明者 橋本 大

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電線被覆用樹脂組成物および絶縁電線

(57) 【要約】

【課題】 難燃性、機械特性、および電気絶縁性に優れ、重金属化合物やリン化合物の溶出や、多量の煙、腐食性ガスの発生がないノンハロゲンの電線被覆用樹脂組成物及び絶縁電線を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、ステアリン酸および／またはオレイン酸等の脂肪酸および末端基がエポキシ基および／またはビニル基であるシランカップリング剤で表面処理された金属水和物を100～250重量部含有することを特徴とする絶縁被覆電線用組成物及びこの組成物の架橋体で導体を被覆した絶縁電線。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオレフィン系樹脂 100 重量部に対して、脂肪酸およびシランカップリング剤で表面処理された金属水和物 100～250 重量部を配合してなることを特徴とする電線被覆用樹脂組成物。

【請求項 2】 脂肪酸がステアリン酸および／またはオレイン酸であることを特徴とする請求項 1 記載の電線被覆用樹脂組成物。

【請求項 3】 シランカップリング剤は末端基がエポキシ基および／またはビニル基であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の電線被覆用樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1、2 または 3 に記載の電線被覆用樹脂組成物の架橋体で導体を被覆したことを特徴とする絶縁電線。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電気・電子機器の内部および外部配線に使用される絶縁電線を被覆するための樹脂組成物、並びにその組成物で被覆した絶縁電線に関するものであり、埋立、燃焼などの廃棄時において、重金属化合物の溶出や、多量の煙、腐食性ガスの発生がない電線被覆用樹脂組成物、およびそれで被覆した絶縁電線に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電気・電子機器の内部および外部配線に使用される絶縁電線の被覆材料には、ポリ塩化ビニル (PVC) コンパウンドや分子中に臭素原子や塩素原子を含有するハロゲン系難燃剤を配合したエチレン系共重合体を主成分とする樹脂組成物を使用することがよく知られている。しかし、これらを適切な処理をせずに廃棄した場合、被覆材料に配合されている可塑剤や重金属安定剤が溶出したり、またこれらを燃焼させると被覆材料に含まれるハロゲン化合物から腐食性ガスやダイオキシン類が発生することがあり、近年、この問題が議論されている。このため、有害な重金属の溶出やハロゲン系ガスなどの発生の恐れがないノンハロゲン難燃材料で電線を被覆する技術が検討されはじめている。ノンハロゲン難燃材料は、ハロゲン含有しない難燃剤を樹脂に配合することで難燃性を発現させており、この難燃剤としては、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの金属水和物が、また、前記樹脂としては、ポリエチレン、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体などが用いられている。

【0003】 一方、電子機器内に使用される電子ワイヤハーネスやその他の電気・電子機器用絶縁電線には、安全性の面から非常に厳しい難燃性規格、例えば UL 1581 (電線、ケーブルおよびフレキシブルコードのための関連規格 (Reference Standard

for Electrical Wires, Cables, and Flexible Cords)) などに規定されている垂直燃焼試験 (Vertical Flame Test)、VW-1 規格や水平難燃規格や JIS C3005 に規定される 60 度傾斜難燃特性等が求められている。さらにこのような電線の被覆用樹脂組成物には、UL や電気用品取締規格などから破断伸び 100%、破断抗張力 10MPa 以上という高い機械特性が要求されている。

【0004】 ポリオレフィン等の熱可塑性樹脂をベース樹脂とし、これにノンハロゲン系の難燃剤である金属水和物を多量に配合して難燃化した樹脂組成物は、良好な難燃性を付与できるものの、機械特性が著しく低下するという問題があった。この問題を解決するために、水酸化マグネシウムの表面に種々の表面処理を施すことにより、電線被覆用樹脂組成物の破断伸び及び破断抗張力を改善することが行われている。例えば、表面処理材料としてステアリン酸で処理した水酸化マグネシウムを使用することにより、電線被覆用樹脂組成物の破断伸びを向上することが知られている。またシランカップリング剤を無処理の水酸化マグネシウムに混練時に加えることにより、表面処理を行い破断抗張力を保持する提案もなされている (特許第 2525982 号)。絶縁電線の必要特性としては、長期使用に耐え得る電気絶縁性の維持を求められ、そのためには加熱老化試験後の電線被覆用樹脂組成物の体積固有抵抗を高く保持することが要求される。しかし上記のように水酸化マグネシウムを大量に加えたノンハロゲンの樹脂組成物は、満足する機械特性が得られなかったり、加熱老化試験後の体積固有抵抗が著しく低下することが判明し、難燃性、機械特性及び加熱老化試験後の体積固有抵抗を両立させることが従来の技術では困難なことがわかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題点に鑑み、高度の難燃性と優れた機械特性を有し、かつ埋立、燃焼などの廃棄時においては、重金属化合物やリン化合物の溶出や、多量の腐食性ガスの発生がなく、長期間にわたって高い電気絶縁性を維持できる電線被覆用樹脂組成物及び絶縁電線を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、ベース樹脂に配合する金属水和物の表面処理剤の種類が加熱老化試験後の体積固有抵抗値に影響を与えることをつきとめ、その知見に基づき、本発明を完成するに至ったものである。

【0007】 すなわち、本発明は、(1) ポリオレフィン系樹脂 100 重量部に対して、脂肪酸およびシランカップリング剤で表面処理された金属水和物 100～250 重量部を配合してなることを特徴とする電線被覆用樹脂組成物、(2) 脂肪酸がステアリン酸および／または

オレイン酸であることを特徴とする(1)に記載の電線被覆用樹脂組成物、(3)シランカップリング剤は末端基がエポキシ基および/またはビニル基であることを特徴とする(1)または(2)に記載の電線被覆用樹脂組成物、及び(4)(1)、(2)または(3)に記載の樹脂組成物の架橋体で導体を被覆したことを特徴とする絶縁電線を提供するものである。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】まず、本発明の樹脂組成物について説明する。本発明の樹脂組成物は、ポリオレフィン系樹脂に脂肪酸及びシランカップリング剤で表面処理された金属水和物を配合してなる。本発明の樹脂組成物におけるポリオレフィン系樹脂としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体等のエチレン系共重合体を挙げることができる。また、超低密度ポリエチレン(VLDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、超低密度

ポリエチレン(VLDPE)、シングルサイト触媒を用いて重合した直鎖状ポリエチレン等のポリエチレン樹脂を挙げることができる。また、エチレン-プロピレンランダム共重合体(R-PP)、エチレン-プロピレンブロック共重合体(B-PP)等のポリプロピレン樹脂を挙げることができる。

【0009】難燃性を考慮すると、この中でも特にエチレン-酢酸ビニル共重合体が望ましい。これらポリオレフィン系樹脂としては単独でもよいが、2種類以上を混合しても良い。さらに、適宜不飽和カルボン酸で変性されたポリエチレンおよび/またはポリプロピレンを併用することができる。ここで本発明において主成分とは、樹脂成分全体にポリオレフィン系樹脂の占める割合が80重量%以上であることをいう。

【0010】不飽和カルボン酸で変性されたポリエチレンおよび/またはポリプロピレンとは、ポリエチレン及び/またはポリプロピレンに不飽和カルボン酸やその誘導体で変性された樹脂のことであり、変性に用いられる不飽和カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などが挙げられ、不飽和カルボン酸の誘導体としては、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステル、無水マレイン酸、イタコン酸モノエステル、イタコン酸ジエステル、無水イタコン酸、フマル酸モノエステル、フマル酸ジエステル、無水フマル酸などがある。ポリオレフィンの変性は、例えば、ポリオレフィンと不飽和カルボン酸等を有機パーオキシサイドの存在下に溶解、混練することにより行うことができる。

【0011】本発明の樹脂組成物における金属水和物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられ、金属水和物の表面処理に用いる脂肪酸として

は特に限定されないが、ステアリン酸、オレイン酸等が挙げられる。この脂肪酸の配合量は金属水和物100重量%に対して、脂肪酸0.2~5重量%、好ましくは0.2~2重量%のものが好適に使用される。本発明におけるシランカップリング剤とは末端にビニル基、グリシジル基、アミノ基を有するものであり、そのうちでもビニル基、グリシジル基を有するものが好ましい。シランカップリング剤としてはビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。このようなシランカップリング剤の中で末端基がエポキシ基および/またはビニル基のシランカップリング剤を使用するのが破断抗張力や難燃性の面で好ましい。

【0012】金属水和物は製造時にステアリン酸とシランカップリング剤の両方で処理しても良いし、未処理の水酸化マグネシウムにステアリン酸及びシランカップリング剤を加えブレンドすることにより両者を表面処理しても良い。またあらかじめ脂肪酸で表面処理した金属水和物にシランカップリング剤を添加し表面処理を行っても良い。実質的には金属水和物の表面を脂肪酸で表面処理した金属水和物にシランカップリング剤を添加し表面処理を行った場合の方がコスト面や生産面から有効である。ステアリン酸で表面処理された水酸化マグネシウムはすでに上市されており、キスマ5A(協和化学

(株))、マグシースN-3(神島化学(株))やその他の商品名(協和化学(株))で市販されているものを用いることができる。オレイン酸で表面処理された水酸化マグネシウムはすでに上市されており、キスマ5Bやその他の商品名(協和化学(株))で市販されているものを用いることができる。また脂肪酸の処理割合については協和化学(株)や神島化学(株)等の製造社で変更が可能である。

【0013】金属水和物の表面を脂肪酸で表面処理した金属水和物にシランカップリング剤を添加し表面処理する場合は、予め部分的に金属水和物の表面を脂肪酸で表面処理した金属水和物にシランカップリング剤を加え、ブレンダーで攪拌したり、及び攪拌後加熱処理したものを混練り時に加える方法や混練り時に金属水和物の表面を脂肪酸で表面処理した金属水和物に架橋性のシランカップリング剤を加えることにより表面処理が行われる。

シランカップリング剤の添加量は、金属水和物100重量%に対して0.2〜2重量%程度が良く、さらに好ましくは0.4〜1.2重量%程度である。

【0014】本発明の組成物には難燃効果を高めるためにさらにスズ酸亜鉛、ヒドロキシルスズ酸亜鉛やホウ酸亜鉛を配合するのが好ましい。ホウ酸亜鉛としては、平均粒子径が5ミクロン以下、特に好ましくは3ミクロン程度のものが好ましい。ホウ酸亜鉛としては市販品を用いることができ、例えばアルカネックスFRC-500 ( $2\text{ZnO}/3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ )、FRC-600 (商品名、販売元 水澤化学)などを挙げることができる。またスズ酸亜鉛としては、スズ酸亜鉛( $\text{ZnSnO}_3$ )、水和物を有するヒドロキシルスズ酸亜鉛( $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ )が好ましく、商品名アルカネックスZS、アルカネックスZHS (販売元 水澤化学)などの市販品を用いることができる。ヒドロキシルスズ酸亜鉛、スズ酸亜鉛は平均粒子径が5ミクロン以下、特に好ましくは3ミクロン程度が好ましい。

【0015】また難燃効果を高める方法としてメラミンシアヌレートを追加しても良い。本発明で用いることのできるメラミンシアヌレート化合物としては、例えばMCA-0、MCA-1 (いずれも商品名、三菱化学社製)や、Chemie Linz GmbH社より上市されているものがある。また脂肪酸で表面処理したメラミンシアヌレート化合物、シラン表面処理したメラミンシアヌレート化合物としては、MC610、MC640 (いずれも商品名、日産化学社製)などがある。

【0016】本発明における電線被覆用樹脂組成物には、電線・ケーブルの被覆材に一般的に使用されている各種の添加剤、例えば、酸化防止剤、金属不活性剤、難燃(助)剤、充填剤、滑剤などを本発明の目的を損なわない範囲で適宜配合することができる。

【0017】酸化防止剤としては、4,4'-ジオクチル・ジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合体などのアミン系酸化防止剤、ペンタエリスリチル-テトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等のフェノール系酸化防止剤、ビス(2-メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ)-5-tert-ブチルフェニル)スルフィド、2-メルカプトベンゾイミダゾールおよびその亜鉛塩、ペンタエリスリチル-テトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)などのイオウ系酸化防止剤などがあげられる。

【0018】金属不活性剤としては、N,N'-ビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル)ヒドラジン、3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール、2,2'-オキサミドビス(エチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)などがあげられる。さらに難燃(助)剤、充填剤としては、カーボン、クレイ、酸化亜鉛、酸化錫、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、三酸化アンチモン、シリコン化合物、石英、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ほう酸亜鉛、ホワイトカーボンなどがあげられる。滑剤としては、炭化水素系、脂肪酸系、脂肪酸アミド系、エステル系、アルコール系、金属石けん系などがあげられ、なかでも、「ワックスE」「ワックスOP」(商品名、Hoechst社製)などの内部滑性と外部滑性を同時に示すエステル系滑剤が好ましい。

【0019】次に、本発明の絶縁電線について説明する。本発明の絶縁電線は、前記本発明の樹脂組成物からなる被覆層を導体(例えば軟銅製などの単線または撚線導体)上に有してなり、この被覆層が樹脂組成物の架橋体で構成されたものである。本発明の絶縁電線においては、樹脂組成物を架橋させて被覆層を形成することにより、耐熱性が向上するのみならず、難燃性をも向上させることができる。架橋の方法としては、常法による電子線架橋法や化学架橋法が採用できる。電子線架橋法の場合は、被覆線を構成する樹脂組成物を押出成形して被覆層とした後に電子線を照射することにより架橋をおこなう。電子線の線量は1〜30Mradが適当であり、効率よく架橋をおこなうために、被覆層を構成する樹脂組成物に、トリメチロールプロパントリアクリレートなどのメタクリレート系化合物、トリアリルシアヌレートなどのアリル系化合物、マレイミド系化合物、ジビニル系化合物などの多官能性化合物を架橋助剤として配合してもよい。化学架橋法の場合は、被覆層を構成する樹脂組成物に、例えば、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、tert-ブチルクミルパーオキシドなどの有機過酸化物を架橋剤として配合し、押出成形して被覆層とした後に、常法により加熱処理により架橋をおこなう。本発明の絶縁電線は、導体の周りに形成される絶縁被覆層の肉厚は特に限定しないが通常0.15mm〜1mmである。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、数字は特に記載がない場合、重量部を示す。

(実施例1〜10、比較例1〜6) まず、表1〜3に示

す各成分を室温にてドライブレンドし、バンバリーミキサーを用いて熔融混練して、各絶縁被覆層用樹脂組成物を用意した。次に、電線製造用の押出被覆装置を用いて、導体（導体径：0.95mmφ 錫メッキ軟銅撚線 構成：21本／0.18mmφ）上に、予め熔融混練した絶縁被覆用樹脂組成物を押し出し法により被覆して、各実施例、比較例に対応する絶縁電線を製造した。外径は2.63mmとした。被覆後10Mradで電子線照射を行うことにより架橋を行った。

【0021】得られた各絶縁電線について、引張特性、10 難燃性を評価し、その結果を表1～3に併せて示した。試験方法、評価条件について以下に示す。

・引張特性（抗張力、破断時の伸び）

各絶縁電線の被覆層を管状片にし、その引張強度（抗張力）（MPa）と伸び（%）を、引張り試験機を用いて標線間25mm、引張速度500mm/min. の条件で測定した。引張強度および伸びの要求特性は、各々1

0MPa以上、100%以上である。

・難燃性

各絶縁電線について、UL1581に規定される水平燃焼試験（Vertical Flame Test）を5サンプルについておこない、合格したものの比率で示した。

・体積固有抵抗

初期および158℃で168時間加熱した各絶縁電線について、JIS C3005に規定される絶縁抵抗を測定し、下記換算式によって体積固有抵抗を算出した。体積固有抵抗の要求特性は、初期および158℃で7日加熱老化後の値が $1 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ 以上である。

$$\rho = (L/3.665) \cdot (1 / (\log_{10} (D/d))) \cdot 10^7$$

【0022】なお、表1～3に示す各成分は下記のものを使用した。

- (01) エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）  
酢酸ビニル（VA）成分含有量 33重量%
- (02) エチレン-エチルアクリレート共重合体（EEA）  
エチルアクリレート（EA）成分含有量 25重量%
- (03) ポリエチレン  
EG8003（商品名、ダウケミカル社製） 密度0.86
- (04) 無水マレイン酸変性LLDPE  
アドテック L6100M（商品名、日本ポリオレフィン社製）
- (05) 無処理水酸化マグネシウム  
キスマ5（商品名、協和化学社製）
- (06) ステアリン酸表面処理水酸化マグネシウム  
キスマ5A（商品名、協和化学社製）
- (07) ステアリン酸表面処理水酸化マグネシウム NO. 1  
0.5重量%ステアリン酸処理品
- (08) ステアリン酸表面処理水酸化マグネシウム低処理品 NO. 2  
1.8重量%ステアリン酸処理品
- (09) ステアリン酸表面処理水酸化マグネシウム低処理品 NO. 3  
0.3重量%ステアリン酸処理品
- (10) ステアリン酸表面処理水酸化マグネシウム低処理品 NO. 4  
2.5重量%ステアリン酸処理品
- (11) オレイン酸表面処理水酸化マグネシウム低処理品 NO. 5  
0.5重量%オレイン酸処理品
- (12) 末端にビニル基を有するシランカップリング剤  
TSL8311（商品名、東芝シリコン社製）  
ビニルエトキシシラン
- (13) 末端にエポキシ基を有するシランカップリング剤  
TSL8350（商品名、東芝シリコン社製）
- (14) ヒンダードフェノール系老化防止剤  
イルガノックス1010（商品名、チバガイギ社製）
- (15) 2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩  
ノクラックMBZ（商品名、大内新興化学社製）
- (16) TMPTM（トリメチロールプロパントリメタクリレート）  
オグモントT-200（商品名、新中村化学社製）



(17) 末端にビニル基を有するシランカップリング剤で表面処理した水酸化  
マグネシウム  
キシマ5 LH (商品名、協和化学社製)

【0023】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5
EVA	95			95	100
EEA		95			
PE			95		
カルボン酸変性 LLDPE	5	5	5	5	
無処理水酸化マグネシウム キスマ5					
水酸化マグネシウム キスマ5A					
水酸化マグネシウム NO.1 0.5%	150	150	150		
水酸化マグネシウム NO.2 1.8%				150	
水酸化マグネシウム NO.3 0.3%					150
水酸化マグネシウム NO.4 2.5%					
水酸化マグネシウム NO.5 0.5%トリイン酸					
末端にビニル基を有するシランカップリング剤	1.2	1.2	1.2		1.3
末端にエポキシ基を有するシランカップリング剤				0.9	
ヒンダードフェノール系老化防止剤	1	1	1	1	1
2-メチルプロピルイミダゾールの亜鉛塩	4	4	4	4	4
TMP TM	1	1	1	1	1
ステアリン酸カルシウム	1	1	1	1	1
伸び (%)	190	180	170	200	170
抗張力 (MPa)	17	14	18	11	19
体積固有抵抗 ( $\Omega\text{cm}$ )	$9 \times 10^{13}$	$3 \times 10^{14}$	$2 \times 10^{15}$	$1 \times 10^{14}$	$9 \times 10^{13}$
158℃ 7日後の体積固有抵抗 ( $\Omega\text{cm}$ )	$6 \times 10^{13}$	$9 \times 10^{13}$	$9 \times 10^{13}$	$9 \times 10^{13}$	$5 \times 10^{13}$
水平難燃試験	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5

【0024】

40 【表2】

実施例	6	7	8	9	10
EVA	95	95	95	95	95
EEA					
PE					
カルボン酸変性LLDPE	5	5	5	5	5
無処理水酸化マグネシウム キスマ5					
水酸化マグネシウム キスマ5A					
水酸化マグネシウム NO.1 0.5%		240	120	150	
水酸化マグネシウム NO.2 1.8%					
水酸化マグネシウム NO.3 0.3%					
水酸化マグネシウム NO.4 2.5%					150
水酸化マグネシウム NO.5 0.5%トリ酸	150				
末端にヒドロキシ基を有するシランカップリング剤	1.2	1.8	0.9	1.2	0.7
末端にエポキシ基を有するシランカップリング剤					
ヒンダードフェノール系老化防止剤	1	1	1	1	1
2-メチルプロピルイミダゾールの亜鉛塩	4	4	4	4	4
TMP TM	1	1	1	1	1
ステアリン酸カルシウム	1	1	1	1	1
伸び (%)	180	150	220	170	250
抗張力 (MPa)	16	12	16	16	11
体積固有抵抗 (Ωcm)	$9 \times 10^{13}$	$1 \times 10^{14}$	$9 \times 10^{13}$	$1 \times 10^{14}$	$9 \times 10^{13}$
158℃7日後の体積固有抵抗 (Ωcm)	$5 \times 10^{13}$	$5 \times 10^{13}$	$8 \times 10^{13}$	$9 \times 10^{13}$	$9 \times 10^{13}$
水平難燃試験	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5

【0025】

【表3】

比較例	1	2	3	4	5	6
EVA	95	95	95	95	95	95
EEA						
PE						
カルボン酸変性 LLDPE	5	5	5	5	5	5
無処理水酸化マグネシウム キスマ5		150	150			
水酸化マグネシウム キスマ5A	150					100
水酸化マグネシウム キスマ5LH						50
水酸化マグネシウム NO.1 0.5%				90	270	
水酸化マグネシウム NO.2 1.8%						
水酸化マグネシウム NO.3 0.3%						
水酸化マグネシウム NO.4 2.5%						
水酸化マグネシウム NO.5 0.5%トリノ酸						
末端にヒンキ基を有するシランカップリング剤		1.5		0.7	1.9	
末端にエチキ基を有するシランカップリング剤						
ヒンターフェノール系老化防止剤	1	1	1	1	1	1
2-メチルプロピルイミダゾールの亜鉛塩	4	4	4	4	4	4
TMPTM	1	1	1	1	1	1
ステアリン酸カルシウム	1	1	1	1	1	1
伸び (%)	330	190	190	230	60	260
抗張力 (MPa)	7	19	8	15	6	9
体積固有抵抗 ( $\Omega\text{cm}$ )	$9 \times 10^{13}$	$8 \times 10^{13}$	$8 \times 10^{13}$	$9 \times 10^{13}$	$1 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{14}$
158℃7日後の体積固有抵抗 ( $\Omega\text{cm}$ )	$7 \times 10^{13}$	$9 \times 10^{12}$	$8 \times 10^{12}$	$1 \times 10^{14}$	$5 \times 10^{12}$	$4 \times 10^{13}$
水平難燃試験	5/5	5/5	5/5	0/5	5/5	5/5

【0026】表1～3の結果から明らかな通り、本発明の樹脂組成物を用いた絶縁電線（実施例1～10）は、伸びや抗張力という機械特性、難燃性、および熱老化後の体積固有抵抗という電気特性のいずれも優れるものであることがわかる。一方、脂肪酸で表面処理しない水酸化マグネシウムを使用し、かつシランカップリング剤を使用しないときには、抗張力が熱老化後の体積固有抵抗もともに低く（比較例3）、またシランカップリング剤を使用したときには、抗張力は高い値を示すが熱老化後の体積固有抵抗が低下する（比較例2）。また、脂肪酸処理した水酸化マグネシウムを使用し、かつシランカップリング剤を使用しないと、抗張力が低くなる（比較例1）。また、金属水和物の配合量が、エチレン系共重合

体を主成分とする樹脂成分100重量部に対して、100重量部未満では、水平難燃試験に合格しない（比較例4）し、250重量部を越えると伸びおよび抗張力が低くなる（比較例5）。また、脂肪酸処理した水酸化マグネシウムとシランカップリング処理した水酸化マグネシウムを配合しても抗張力が低くなる（比較例6）。

#### 【0027】

【発明の効果】本発明の電線被覆用樹脂組成物は、金属水和物の表面処理として脂肪酸およびシランカップリング剤を併用することにより、金属水和物を高充填しても高度の難燃性および機械特性を有し、また長期間にわたって電気絶縁性を維持でき、絶縁電線の被覆層用組成物として好適なものである。また、本発明の絶縁電線は、

その被覆層がノンハロゲン難燃材料から構成されており、埋立、燃焼などの廃棄、処理時において、重金属化

合物の溶出や、多量の煙、腐食性ガスの発生がなく、電気・電子機器用配線材として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 岩田 浩治  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古  
河電気工業株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BB031 BB061 BB071 BB081  
BB151 BB211 BP021 DE076  
DE146 FB096 FB106 FB136  
FB236 FD070 FD130 GQ01  
5G303 AA06 AB12 AB14 AB20 BA04  
CA11 CB01 CB17 CD01  
5G305 AA02 AB15 AB25 AB35 BA12  
BA13 CA01 CA04 CA07 CA51  
CA54 CC03 CD13